



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2004099675 A**(43) Date of publication of application: **02.04.04**

(51) Int. Cl

C08L101/00
C08K 9/02
C09D 5/24
C09D 7/12
C09D201/00
C09J 9/02
C09J 11/04
C09J201/00
H05K 9/00
// C01B 31/04

(21) Application number: **2002260804**(22) Date of filing: **06.09.02**

(71) Applicant: **KYUSHU REFRACT CO**
LTDOCHIAI TSUNEMI KANAE
KAGAKU KOGYO KK

(72) Inventor: **OCHIAI TSUNEMI**
TAKANAGA SHIGEYUKI
NAKAMURA HIROSHI

(54) **ELECTROCONDUCTIVE COMPOSITION AND
ELECTROCONDUCTIVE COATING,
ELECTROCONDUCTIVE ADHESIVE AND
ELECTROMAGNETIC WAVE SHIELDING AGENT
CONTAINING IT**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electroconductive composition that is excellent in electroconductivity and adhesiveness, chemically stable and favorably used for a coating, an adhesive and an electromagnetic wave shielding agent.

SOLUTION: The electroconductive composition contains graphite particles having an average particle diameter of 10-500 nm obtained by heating and graphitizing carbon black and a binder resin. The electroconductive composition contains graphite particles having an average particle diameter of 10-500nm which is obtained by heating and graphitizing at least one element selected from carbon black, a metal, boron and silicon or a compound containing the element(s) and a binder resin.

COPYRIGHT: (C)2004,JPO

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-99675

(P2004-99675A)

(43) 公開日 平成16年4月2日(2004.4.2)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C08L 101/00	C08L 101/00	4G146
C08K 9/02	C08K 9/02	4J002
C09D 5/24	C09D 5/24	4J038
C09D 7/12	C09D 7/12	4J040
C09D 201/00	C09D 201/00	5E321
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 10 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2002-260804 (P2002-260804)	(71) 出願人	000164380
(22) 出願日	平成14年9月6日 (2002.9.6)		九州耐火煉瓦株式会社
			岡山県備前市浦伊部1175番地
		(71) 出願人	595008928
			落合 常巳
			大阪府高槻市東上牧2-3-6
		(71) 出願人	000104205
			カナエ化学工業株式会社
			大阪府大阪市鶴見区放出東1丁目6番13号
		(72) 発明者	落合 常巳
			大阪府高槻市東上牧2丁目3番6号
		(72) 発明者	高長 茂幸
			岡山県備前市香登西433番地の2
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 導電性組成物、それを含有する導電性塗料、導電性接着剤および電磁波シールド剤

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、導電性に優れ、良好な接着性を有し、化学的に安定な、塗料、接着剤、電磁波シールド剤として好適に使用できる導電性組成物を提供することを目的とする。

【解決手段】 カーボンブラックを加熱、黒鉛化して得られる平均粒子径 $10^{-5} \sim 500 \text{ nm}$ のグラファイト粒子とバインダー樹脂を含有してなることを特徴とする導電性組成物である。また、カーボンブラックと、金属、ホウ素及びケイ素から選ばれる少なくとも1種以上の元素の単体または該元素を含有する化合物とを加熱、黒鉛化して得られる平均粒子径 $10^{-5} \sim 500 \text{ nm}$ のグラファイト粒子とバインダー樹脂を含有してなることを特徴とする導電性組成物である。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

カーボンブラックを加熱、黒鉛化して得られる平均粒子径 10 ～ 500 nm のグラファイト粒子とバインダー樹脂を含有してなることを特徴とする導電性組成物。

【請求項 2】

カーボンブラックと、金属、ホウ素及びケイ素から選ばれる少なくとも 1 種以上の元素の単体または該元素を含有する化合物とを加熱、黒鉛化して得られる平均粒子径 10 ～ 500 nm のグラファイト粒子とバインダー樹脂を含有してなることを特徴とする導電性組成物。

【請求項 3】

バインダー樹脂（固形分）100重量部に対してグラファイト粒子10.0～85.0重量部を混合・分散することを特徴とする請求項1あるいは2記載の導電性組成物。

【請求項 4】

請求項1～3いずれか1項に記載の導電性組成物を含有することを特徴とする導電性塗料。

【請求項 5】

請求項1～3いずれか1項に記載の導電性組成物を含有することを特徴とする導電性接着剤。

【請求項 6】

請求項1～3いずれか1項に記載の導電性組成物を含有することを特徴とする電磁波シールド剤。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【産業上の利用分野】**

本発明は導電性組成物、それを含有する導電性塗料、導電性接着剤および電磁波シールド剤に関する。

【0002】**【従来の技術】**

近年、電子部品の小型、軽量化の必要性が高まり、高い導電性や良好な密着性を持ち、化学的に安定で長期間の使用に耐える導電性塗料や電磁波シールド剤が望まれている。また、環境保護の面で重金属であるハンダに含まれる鉛の規制から、鉛ハンダの代替として高い導電性の導電性接着剤が要求されている。

【0003】

これらの導電性組成物においては、導電性フィラーとして、銀、アルミニウム、銅などの金属粉、カーボンブラックや黒鉛粉などが使用されている。特開平7-169325号公報には、導電性フィラーとして、アセチレンブラック、ケッチンブラック等の通常の導電性カーボン、グラファイト、炭素繊維等が好適に使用できるとし、該導電性カーボンの粒径は10～100 μmが好ましいとされている。

【0004】**【特許文献1】**

特開平7-169325号公報段落「0008」

【0005】**【発明が解決しようとする課題】**

しかしながら、銀、アルミニウム、銅などの金属粉は高価で高比重であり、酸化、腐食など化学的に不安定で導電性が低下し易く、長期間の使用に耐えられないという欠点があった。一方、カーボンブラックや黒鉛粉などは安価で、金属粉のような化学的に不安定な問題はない。カーボンブラックは微粉粒子であるが導電性が低く、リン状黒鉛は導電性はやや高いが、数十 μm の鱗片状であるので、塗料組成物としては十分な導電性が得られがたい。

【0006】

従って、本発明は導電性が高く、良好な密着性を持ち、化学的に安定であり、かつ低コストの導電性組成物およびそれを含有する導電性塗料、導電性接着剤および電磁波シールド剤を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、斯かる現状に鑑み、電気部品や電子機器に使用される導電性塗料、導電性接着剤および電磁波シールド剤に関し、導電性が高く、良好な密着性を持ち、化学的に安定であり、かつ低コストの導電性組成物を開発すべく研究を重ねてきた。この結果、カーボンブラックを加熱、黒鉛化して得られる平均粒子径10～500nmのグラファイト粒子とバインダー樹脂を含有してなる導電性組成物、またはカーボンブラックと、金属、ホウ素及びケイ素から選ばれる少なくとも1種以上の元素の単体または該元素を含有する化合物とを加熱、黒鉛化して得られる、粒子中に該元素を含有する平均粒子径10～500nmのグラファイト粒子、いわば「複合グラファイト粒子」とバインダー樹脂を含有してなる導電性組成物が、従来の導電性塗料、導電性接着剤および電磁波シールド剤の問題点を解消しうることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】

即ち本発明は、カーボンブラックを加熱、黒鉛化して得られる平均粒子径10～500nmのグラファイト粒子とバインダー樹脂を含有してなる導電性組成物、またはカーボンブラックと、金属、ホウ素及びケイ素から選ばれる少なくとも1種以上の元素の単体または該元素を含有する化合物とを加熱、黒鉛化して得られる、粒子中に該元素を含有する平均粒子径10～500nmのグラファイト粒子、いわば「複合グラファイト粒子」とバインダー樹脂を含有してなる導電性組成物である。

【0009】

さらに本発明は、前記導電性組成物を含有する導電性塗料、導電性接着剤および電磁波シールド剤である。

【0010】

【発明の実施の形態】

本発明はカーボンブラックを誘導炉で加熱・黒鉛化して得られる平均粒子径10～500nmのグラファイト粒子とバインダー樹脂を含有してなる導電性組成物、またはカーボンブラックと、金属、ホウ素及びケイ素から選ばれる少なくとも1種以上の元素の単体または該元素を含有する化合物とを誘導炉で加熱して得られる粒子中に該元素を含有する平均粒子径10～500nmのグラファイト粒子、いわば「複合グラファイト粒子」とバインダー樹脂を含有してなる導電性組成物を使用することを主な目的としている。

【0011】

本発明において使用するカーボンブラックを加熱、黒鉛化して得られるグラファイト粒子は、市販のカーボンブラックを加熱して黒鉛化を進行させて得られる。グラファイト粒子は、平均粒子径10～500nm、好ましくは20～200nmである。本発明の超微細なグラファイト粒子をバインダー樹脂に混合、分散することにより、導電性が高く、良好な密着性を持ち、化学的に安定であり、かつ低コストの導電性組成物がえられる。

【0012】

グラファイト粒子の平均粒子径が500nmをこえた場合は、導電性が低く、10nm未満の場合にはバインダー樹脂中に均一に分散しがたく、取扱いが困難になる。ここでいう平均粒子径とは、グラファイト粒子の一次粒子の数平均粒子径をいう。したがって、たとえば複数の一次粒子が会合した構造を有する粒子の場合には、それを構成する一次粒子が複数含まれているとして算出される。かかる粒子径は電子顕微鏡観察によって計測が可能である。

【0013】

上記複合グラファイト粒子は、グラファイト粒子の表面あるいは内部に金属、ホウ素及びケイ素から選ばれる少なくとも1種以上の元素の炭化物として存在し、導電性を向上させる。

10

20

30

40

50

【0014】

本発明の原料とするカーボンブラックは特に限定されるものではないが、一次粒子の直径が500 nm以下のカーボンブラックが好ましく使用される。具体的にはファーネスブラック、チャンネルブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック、ランプブラックなどのいずれを用いることも可能である。

【0015】

好適なものとしては、ファースト・エクストルーディング・ファーネス・ブラック (F E F)、スーパー・アブレーションファーネス・ブラック (S A F)、ハイ・アブレーション・ファーネス・ブラック (H A F)、ファイン・サーマル・ブラック (F T)、ミディ・アム・サーマル・ブラック (M T)、セミ・レインフォーシング・ファーネス・ブラック (S R F)、ジェネラル・パーパス・ファーネス・ブラック (G P F) 等のカーボンブラックが挙げられる。この時、複数種のカーボンブラックを配合して原料として用いても良い。

10

【0016】

本発明のグラファイト粒子はカーボンブラックを加熱して黒鉛化させることができる。加熱方法は特に限定されるものではないが、誘導炉中で誘導加熱する方法が効率的、経済的な面で好適である。かかる誘導加熱を採用することで、通常の加熱方式では極めて高い温度を要する黒鉛化を瞬時に容易に進行させることができ、経済的である。

【0017】

カーボンブラックが黒鉛化されることで、X線回折測定において、グラファイトの002回折線は広角側にシフトするが、本発明において、グラファイトの格子間距離dは3.47 Å以下が好適である。格子間距離dが3.47 Åを超える場合は、黒鉛化が不充分であり、本発明に用いた場合に、導電性組成物の導電性が不充分となる。

20

【0018】

本発明の複合グラファイト粒子は、カーボンブラックと、金属、ホウ素及びケイ素から選ばれる少なくとも1種以上の元素の単体または該元素を含有する化合物を加熱して得られるが、金属、ホウ素及びケイ素から選ばれる少なくとも1種以上の元素の具体例として、ニッケル、クロム、マンガン、アルミニウム、ジルコニウム、チタン、ホウ素およびケイ素の各元素が挙げられ、これらの元素を含有する化合物はこれらの元素の酸化物、窒化物、ホウ化物、炭化物および金属アルコラートが例示できる。なかでも、導電性の改善のために好ましいものとして、チタン、ホウ素およびケイ素が挙げられる。

30

【0019】

グラファイト粒子中での各元素の存在の仕方は特に限定されるものでなく、粒子内部に含有されていても良いし、粒子表面を覆うような形で含まれていても良い。

【0020】

本発明において使用するバインダー樹脂は、熱可塑性樹脂及び／又は熱硬化性樹脂をあげることができる。熱可塑性樹脂としては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、酢酸ビニル樹脂、エチレン・酢酸ビニル樹脂、アクリル樹脂、塩化ビニール樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリエステル、ブチラール樹脂、アルキッド樹脂、ポリアクリロニトリル、ポリアミド、ポリイミド、フッ素系樹脂、ポリブタジエンなどが挙げられる。これらの熱可塑性樹脂の中でも、酢酸ビニル樹脂、エチレン・酢酸ビニル樹脂、アクリル樹脂、塩化ビニール樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリエステル、ブチラール樹脂、アルキッド樹脂などが好適に用いられる。また、熱硬化性樹脂としては例えばフェノール樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、キシレン樹脂、シリコン樹脂、メラミン樹脂不飽和ポリエステル樹脂等が例示できる。これらの中でも、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、シリコン樹脂等が好ましい。これらの樹脂は単独であるいは2種以上の混合系で用いることができる。

40

【0021】

本発明において使用するバインダー樹脂とグラファイト粒子との使用割合は特に限定されないが、バインダー樹脂(固形分)100重量部に対してグラファイト粒子10.0~8

50

5.0重量部が好ましい。グラファイト粒子10.0重量部未満では導電性が低くなり過ぎ、グラファイト粒子85.0重量部を超えるとバインダー樹脂中に均一に分散しがたく、取扱いが困難になり、密着性が低下する傾向がある。

【0022】

上記の樹脂に対して、必要であれば、公知の硬化剤や硬化用触媒や界面活性剤を使用することができる。例えば、エポキシ樹脂に対し、硬化剤としてアミン系、ポリアミド系やメルカプタン系化合物あるいは酸無水物などが使用できる。これらの樹脂は無溶剤で使用することができるが、エマルジョンとして、あるいは溶媒に溶かして、溶液として用いることができる。溶媒は前記樹脂を溶解または分散するものであれば特に制限はない。例えば、トルエン、キシレンなどの炭化水素、トリクロロエタン、クロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素類、イソプロピルアルコール、ブタノールなどのアルコール類、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、酢酸エチル、プロピル酸エチルなどのエステル類、メチルセロソルブ、ジメチルカルビトールなどのエーテル類、水などが使用できる。溶媒の量は特に限定されず、導電性組成物の用途に応じて塗工性、乾燥性や保存性などを考慮して決めればよい。

【0023】

本発明の導電性組成物には、必要に応じて、塗料特性や接着特性を向上させるための公知の添加剤を使用することができる。例えば、界面活性剤などの分散剤、レベリング剤、カップリング剤、増粘剤、顔料、可塑剤、充填剤、架橋剤などを混ぜることができる。

【0024】

本発明の導電性組成物は通常前記樹脂あるいはその樹脂の溶液とグラファイト粒子を混合分散することにより製造することができる。

【0025】

本発明の導電性組成物は、塗料、接着剤、電磁波シールド剤に適用できるが、その他に、燃料電池セパレータ、海洋構造物、エレクトロレオロジー材料への適用も期待できる。

【0026】

【実施例】以下に実施例を示して本発明を具体的に説明する。但し、部とあるは重量部を示す。

【0027】

【合成例1】グラファイト粒子aの製造

カーボンブラック原料として、平均粒子径は41nmのファースト・エクストルーディング・ファーネス・ブラック（FEF）である新日化カーボン（株）製「ニテロン#10改」を使用した。これを直径60mm、高さ30mm、肉厚1mmのカーボン製ルツボに充填した。直径8.2mmの銅製パイプを外径22.5mm、高さ50mmに3重巻きしたコイルを作製し、コイル内に外径190mm、内径110mm、高さ110mmの窒化ケイ素製ルツボ内に、上記試料を充填したカーボン製ルツボを設置した。試料を設置した後に、高周波発生装置からコイルに70kHz、12kWの高周波を9分間印加し誘導炉加熱をした。この間の温度変化を試料粉体中に差し込んだ熱電対で測定したところ、最高温度は1850℃であった。得られた粒子のX線回折測定を行ったところ、グラファイト粒子が生成していることが判明した。グラファイトの格子間距離は3.40Åであり、平均粒子径は38nmであった。

【0028】

【合成例2】グラファイト粒子bの製造

カーボンブラック原料として、平均粒子径は82nmのファイン・サーマル（FT）である新日化カーボン（株）製「HTC#20」を使用した以外は合成例1と同様にしてグラファイト粒子bを得た。得られた粒子のX線回折測定を行ったところ、グラファイト粒子が生成していることが判明した。グラファイトの格子間距離は3.44Åであり、平均粒子径は70nmであった。

【0029】

【合成例3】グラファイト粒子cの製造

合成例 1 で使用したカーボンブラック「ニテロン# 10 改」とホウ素粉末とを、炭素元素とホウ素のモル比が 10 : 4 となるように混合した以外は、合成例 1 と同様にしてグラファイト粒子 c を得た。得られた粒子の X 線回折測定を行ったところ、グラファイト粒子が生成していることが判明した。グラファイトの格子間距離は 3.38 Å であり、平均粒子径は 40 nm であった。また、B₄C の 021 回折線に由来する $2\theta = 37.8^\circ$ のピークも認められた。X 線回折のチャートを図 1 に示す。

【0030】

【合成例 4】グラファイト粒子 d の製造

合成例 1 で使用したカーボンブラック「ニテロン# 10 改」とチタン粉末とを、炭素元素とチタン元素のモル比が 10 : 1 となるように混合した以外は合成例 1 と同様にしてグラファイト粒子 d をえた。得られた粒子の X 線回折測定を行ったところ、グラファイト粒子が生成していることが判明した。グラファイトの格子間距離は 3.44 Å であり、平均粒子径は 73 nm であった。また、TiC の 200 回折線に由来する $2\theta = 41.5^\circ$ のピークも認められた。

【0031】

実施例 1 : アクリル樹脂 100 部、トルエン 150 部を溶解し、グラファイト粒子 a 30 部を加えて分散して導電性組成物 A を得た。得られた導電性組成物 A をアブリケーターでポリエステルフィルムに幅 10 mm 長さ 100 mm に塗布して乾燥した後、その塗膜の表面抵抗値、電磁波シールド性および密着性の特性を表 1 に示した。表面抵抗値は市販の抵抗測定器により測定した。電磁波シールド性はアドバンテスト法により 200 MHz 値における電界の減衰率を測定した。電磁波シールド性は減衰率 60 dB 以上を目標値として評価した。

【0032】

実施例 2 ~ 4 : 実施例 1 のアクリル樹脂 100 部、トルエン 150 部からなるアクリル樹脂溶液 250 部にグラファイト粒子 b 70 部、グラファイト粒子 c 30 部およびグラファイト粒子 d 20 部を加えて分散して、それぞれ導電性組成物 B ~ D を得た。得られた導電性組成物 B ~ D の塗膜の表面抵抗値、電磁波シールド性および密着性の特性をそれぞれ表 1 に示した。

【0033】

比較例 1 および 2 : 実施例 1 のアクリル樹脂 100 部、トルエン 150 部からなるアクリル樹脂溶液 250 部にグラファイト粒子 a の代わりに、カーボンブラック原料としての「ニテロン# 10 改」 30 部およびアセチレンブラック 30 部を加えて分散して、それぞれ導電性組成物 E および F を得た。比較例 1 および 2 として得られた導電性組成物 E および F の塗膜の表面抵抗値、電磁波シールド性および密着性の特性をそれぞれ表 1 に示した。

【0034】

本発明品である実施例 1 ~ 4 の導電性組成物は、比較例 1 ~ 2 に比べて、表面抵抗値が低く、また電界の減衰率が高く、導電性、電磁波シールド性いずれも顕著に優れていることがわかる。

【0035】

【表 1】

10

20

30

40

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2
アクリル樹脂		100	100	100	100	100	100
グラファイト a		30					
" h			70				
" c				30			
" d					20		
ニロン#10改						30	
アセチレンブラック							30
電 膜 特 性	表面抵抗値	1.2 ×	6.3 ×	2.3 ×	3.3 ×	3.3 ×	1.2 ×
	(Ω/cm^2)	10^{-1}	10^{-1}	10^{-2}	10^{-2}	10^{-2}	10
	密着性	良好	良好	良好	良好	良好	良好
	電磁波シールド性 (dB)	65	70	80	80	20	25

10

【0036】

20

実施例 5：液状エポキシ樹脂 100 部に潜在性硬化剤ジシアンジアミド 10 部を加え混合し、さらにグラファイト粒子 a 30 部を加えて分散して一液性導電性組成物 G を得た。得られた導電性組成物 G をアプリケーターでガラスエポキシ系基板に幅 10 mm 長さ 100 mm に塗布して 150℃ で 60 分加熱硬化した後、その塗膜の表面抵抗値および接着強度の特性を表 2 に示した。

【0037】

実施例 6：液状エポキシ樹脂 100 部に潜在性硬化剤ジシアンジアミド 10 部を加え混合し、さらにグラファイト粒子 c 30 部を加えて分散して一液性導電性組成物 H を得た。得られた導電性組成物 H をアプリケーターでガラスエポキシ系基板に幅 10 mm 長さ 100 mm に塗布して 150℃ で 60 分加熱硬化した後、その塗膜の表面抵抗値および接着強度の特性を表 2 に示した。

30

【0038】

比較例 3：実施例 5 のグラファイト粒子 a の代わりに、カーボンブラック原料としてのアセチレンブラック 30 部を用いた以外は実施例 5 と同様にして導電性組成物 I を得た。比較例 3 として、この特性を表 2 に示した。

【0039】

【表 2】

		実施例 5	実施例 6	比較例 3
液状エポキシ樹脂		100	100	100
ジシアンジアミド		10	10	10
グラファイト a		30		
" c			30	
アセチレンブラック				30
塗 膜 特 性	表面抵抗値 (Ω/cm^2)	2.2×10^{-1}	7.5×10^{-2}	8.8×10
	接着強度 MPa	5.0	5.2	4.5

10

【0040】

本発明品である実施例 5～6 の導電性接着剤組成物は、比較例 3 に比べて、表面抵抗値低く導電性が顕著に優れていることがわかる。また、接着強度が高く、接着性にも優れていることがわかる。

【0041】

20

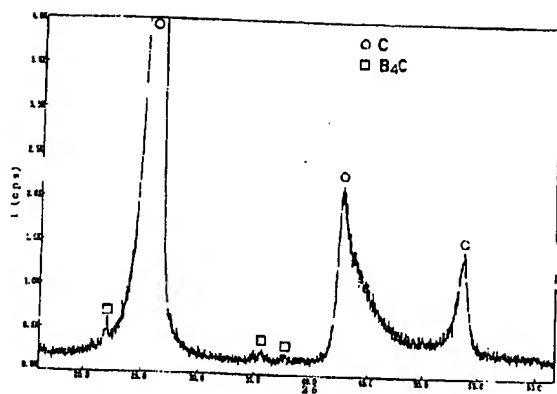
【発明の効果】

本発明による導電性組成物を使用した場合、導電性に優れた塗料が得られる。また、接着剤として適用した場合には、導電性に優れ、かつ接着強度の大きい接着剤がえられる。さらに、電磁波シールド剤としても、優れた特性を有することが期待される。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 グラファイト粒子 c の X 線回折チャートである。

【 図 1 】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

F I

テーマコード (参考)

C 0 9 J	9/02	C 0 9 J	9/02	
C 0 9 J	11/04	C 0 9 J	11/04	
C 0 9 J	201/00	C 0 9 J	201/00	
H 0 5 K	9/00	H 0 5 K	9/00	W
// C 0 1 B	31/04	C 0 1 B	31/04	1 0 1 B

(72) 発明者 中村 洋

大阪府大阪市阿倍野区美章園 2 丁目 9 番 4 号

F ターム (参考) 4G146 AA02 AA16 AA17 AB04 AC02A AC12B AC13B BA03 BC04 BC34B
 4J002 AA001 AC031 BB031 BB061 BB121 BB171 BD041 BD101 BD121 BE061
 BF021 BG021 BG101 CC031 CC181 CD001 CE001 CF001 CF211 CK021
 CL001 CM041 CP001 DA036 FB076 FD116 GH01 GJ01 GQ02
 4J038 CB021 CB031 CB091 CB121 CD021 CD081 CF021 CG001 CG161 DA041
 DB001 DD001 DG001 DH001 DJ021 DL031 HA036 KA12 KA20 NA20
 PB09
 4J040 DA051 DC021 DC071 DF001 DF031 EB031 ED001 EF001 EK031 HA036
 KA32 LA09 NA19
 5E321 BB32 BB60 GG05